

⑨ Int. Cl.:

C 08 J 3/24
C 08 K 5/54
C 08 L 9/06
C 08 L 25/10//
C 07 F 7/18

⑫ 日本分類

25(1) A 272.1
25(1) B 0
25(1) B 211.2
25(1) C 312
16 B 941

⑬ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑭ 特許出願公告

昭50-29741

⑮ 公告 昭和50年(1975)9月26日

庁内整理番号 6692-48

発明の数 1

(全 14 頁)

1

⑯ 架橋可能な混合物

⑰ 特 願 昭46-53830

⑱ 出 願 昭46(1971)7月19日

優先権主張 ⑲ 1970年7月18日 ⑳ 西ドイツ国 ㉑ P 2035778.2

公 開 昭47-3188

㉒ 昭47(1972)2月16日

㉓ 発 明 者 ゴットフリート・ロックテーシエル

ドイツ連邦共和国グロッサアウハイム・グリエーナウストラッセ1

同 フリードリッヒ・ツーン

ドイツ連邦共和国グロッサアウハイム・フェルステンベルク・ストラッセ2

同 ホルスト・フライシユハウエル

ドイツ連邦共和国グロッサアウハイム・グライフエンハーゲン・ストラッセ12

同 ヴエルネル・シュヴァルツェ

ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン・レーンバツハ・ストラッセ117

同 ヘルマン・ヴェストリニング

ドイツ連邦共和国クラインオーストハイム・バルバラストラッセ20

㉔ 出 願 人 ドイツチエ・ゴールド・ウント・30
ジルベル・シャイデアンスタルト・
フォールマールス・ロエツスレル
ドイツ連邦共和国フランクフルト・
アム・マイン・ワイスフラウエン
ストラッセ9

㉕ 代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

2

㉖ 特許請求の範囲

1 一個あるいは数個の有機ポリマー、特にエラストマー、無機物質、特に一種あるいは数種の強化充填料、架橋剤、場合により反応促進剤及び場合により、老化防止剤、加工助剤、可塑剤、熱安定剤及び光安定剤の群からの、プラスチック工業において常用の一種もしくは数種の、化合物から成る、架橋可能な混合物において、これが添加剤として、

10 式: A-X-Z

のイオウ含有オルガノ-オルガノオキシシラン〔但し式中の符号は次のものを表わす:

A: (a) $\text{N} \equiv \text{C} - \text{S} -$ (b) $\text{R} - \text{S} -$ (c) $\text{RO} - \text{CS} - \text{S} -$ (d) $\text{RS} - \text{CS} - \text{S} -$ (e) $\text{R}_1 - \text{CS} - \text{S} -$

(式中 R は、炭素原子数 1~15 の飽和もしくは不飽和、分枝鎖もしくは直鎖の非環式、環式の 1 価の炭化水素基; 窒素、酸素及びイオウの群からの 1~5 個のヘテロ原子を有するヘテロ環式又は

ヘテロ芳香族基を表わし、 R_1 は $\begin{matrix} \text{R}^2 \\ \text{R}^3 \end{matrix} > \text{N}$ を表わし、

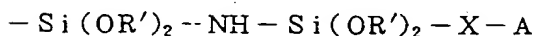
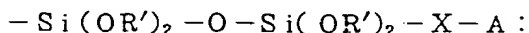
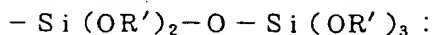
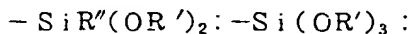
R^2 及び R^3 は同一又は異なるもので、水素、炭素原子数 1~5 のアルキル基、ベンジル基、炭素原子数 5~7 のシクロアルキル基を表わすか又は、双方が窒素原子と一緒になつて、原子数 5~8 個の、更に窒素又は酸素又はイオウ原子最高 1 個を有して環を形成している)、

35 X は飽和もしくは不飽和、分枝鎖又は直鎖(し
かしながら主鎖中に少なくとも 3 つの炭素原子を
有する)の、非環式、環式の 3~18 個の炭素原
子を有する二価の有機基(その水素原子は場合により、
フッ素、ブシドハロゲン、フェニル、ハロ
ゲンフェニル、アルキルフェニルもしくはジアル
キルフェニル(ここでアルキルは 1~3 個の炭素
原子を有する)により置換されていてもよく)を

3

4

表わしその際有機基Xは、1個もしくは4個までのヘテロ原子(酸素、窒素、イオウ及び/又は燐)によつて中断されているかもしくはこれらのヘテロ原子を有してヘテロ環式基を形成していてもよく、Zは、基



(式中R'及びR''は、同じかもしくは異つており、炭素原子数1~12のアルキル基を表わす)を含有することを特徴とする、架橋可能な混合物。

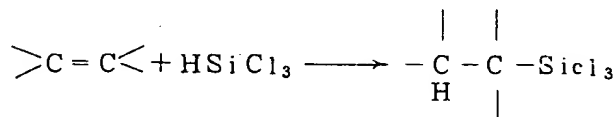
発明の詳細な説明

本発明は、新規かつ有用で、二つの重要な作用を発揮し、ゴム混合物中で使用される有機イオウ含有オルガノオキシシランに関する。

珪素に結合した水素原子を少なくとも一個有する珪

素化合物の、非芳香族炭素-炭素の二重結合及び三重結合への付加反応は文献に公知である。このような付加反応は、例えばトリクロルシラン及び二重結合物質から次式により進行する:

5



10 この場合触媒として白金化合物が多くの利点を有し、例えば二塩化白金(IV)-アセチル-アセトネートが使用される(ドイツ特許出願公告第1271712号及び米国特許第3470225号明細書参照)。

15 例えば、不飽和有機出発化合物の例として、工業的に容易に得られるアリルハロゲニドを使用する場合、トリクロルシランの付加は、上記の特殊な白金含有触媒の使用下に、下記の反応式に従い進行し、3-ハロゲンプロピルトリクロルシランを生じる:

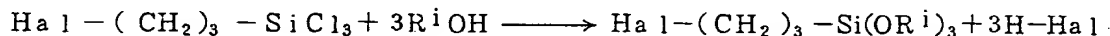
20



(Hal = Cl, Br, I)

生じたハロゲンオルガノ-ハロゲンシランは、種々のアルコールと反応させることができる。ハ※

25 ※ロゲンオルガノ-オルガノオキシシランは例えば上記の3-ハロゲンプロピルトリクロルシランを用いて次式の反応により生じる:



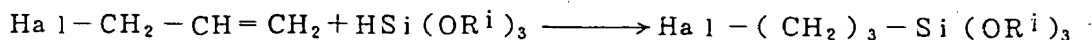
(式中Rⁱはアルコール性ヒドロキシル基に結合した有機基である)。

従つて、3-ハロゲンプロピルトリアルコキシシランが生じる。このアルコキシシランはまたオキシシランとも呼ばれるウルマンズ エンツイク ロペディー デア テヒニツシエン ヘミー ("Ullmanns Enzyklopaedie der

* technischen Chemie", 1964年、15巻、762頁参照)

しかしながら、まずシリコクロホルムと特に低級の一価アルコールとの反応生成物からハロゲンオルガノ-オルガノオキシシランを形成することもでき、これを以下の反応式により不飽和の

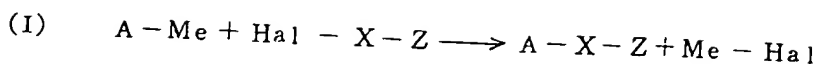
* ハロゲン炭化水素に付加させることができる:



この反応においても、触媒として白金化合物が必要である。

本発明による、イオウを含有するオルガノ-オルガノオキシシランは、ハロゲンオルガノ-オル

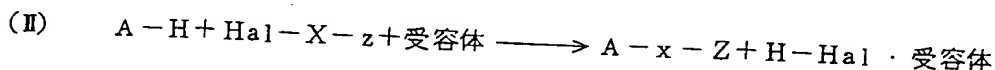
ガノオキシシランと有機イオウ化合物、特にその金属塩もしくはアンモニウム塩とを反応させることにより得られる。反応は一般式:



により進行する。反応(I)は有利に溶液中例えば不活性有機溶剤中で操作される。溶剤は有利に、塩A-Meがそれに可溶であり、これに反して反応の際に形成される塩Me-Halは難溶又は不溶であるように選択するのが有利である。析出した塩Me-Halを濾別し、溶剤の除去後にイオウを含有するオルガノ-オルガノオキシランが残留

するか、もしくはそれが分解しないときには、真空蒸留により純粋に回収される。

特殊な場合に出発化合物の金属塩もしくはアンモニウム塩が利用できないときには、反応はハロゲン化水素受容体の存在で一般式(II)により実施することもできる：



(受容体の例は3級アミン例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミンその他類似物である)。

一般式(I)及び(II)において符号は次のものを表わす：

Me : アンモニウム、炭化水素置換アンモニウム
例えばテトラメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属の群からの20つの金属、例えばナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、バリウム、カルシウム、ストロンチウム、又はマグネシウム並びにAと当量のマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、カドミウム、銅、例えばNaA又はCa(A₂)。Meはアンモニウム、ナトリウムもしくはカリウムを表わすのが有利である。

Hal : 塩素、臭素及び元素から成る群からのハロゲン、特に塩素もしくは臭素

X : 飽和もしくは不飽和、分枝鎖もしくは直鎖(しかしながら主鎖中に少なくとも3つの炭素原子を有する)、3~18個の炭素原子を有する非環式、環式の二価の炭化水素基；その水素原子は場合により弗素、ブノイドハロゲン^(*)、フェニル、ハロゲンフェニル(例えばクロルフエニル又はブロムフェニル)、アルキルフエニルもしくはジアルキルフエニル(1~3個の炭素原子を有するアルキル)により置換されていてもよく、その際有機基Xは、1個もしくは4個までのヘテロ原子(酸素、窒素イオウ及び/又は磷)により中断されているか、もしくはこれらヘテロ原子を介して環化されていてもよい；しかしながらXは-CH₂-(CH₂)_n-CH₂-(n=1~

15特に1~3)を表わすのが有利である。

(*) レンブ(Roempps)"ヘミツシエスヴェルターブッフ(Chemisches Wörterbuch)"1969年、707頁参照、例えばチオシアネート。

A : (a) N≡C-S-

(b) R-S-

(c) RO-CS-S-

(d) RS-CS-S-

(e) R₁-CS-S-

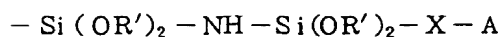
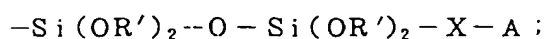
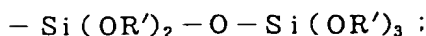
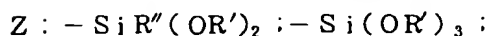
式(b)~(d)中のRは炭素原子数1~15の飽和もしくは不飽和、分枝鎖もしくは直鎖、非環式、環式の1価の炭化水素基；及び酸素、窒素及びイオウの群からの1~5個のヘテロ原子を有するヘテロ環式又はヘテロ芳香族基

を表わし、式(e)中のR₁は $\begin{matrix} R^2 \\ R^3 \end{matrix} > N -$ (ここで

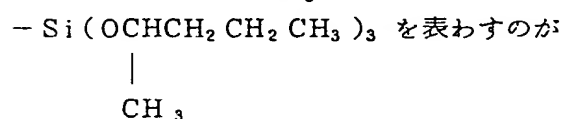
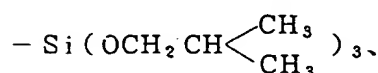
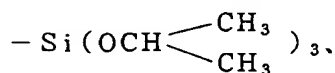
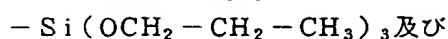
R²及びR³は同一又は異なるもので、水素、炭素原子数1~5のアルキル基、ベンジル基、炭素原子数5~7のシクロアルキル基、又は双方が窒素原子と一緒になつて原子数5~8更に窒素、酸素又はイオウ原子と共に有する環を形成する)を表わす。有利にRは1~8個の炭素原子を有する飽和又は不飽和の炭化水素基例えばエチレン性の不飽和、分枝鎖又は直鎖の炭化水素基、もしくは3個までの窒素原子及び場合によりイオウ原子並びに場合によりメルカプト基及びもしくは又はアミノ基を側鎖上に有するヘテロ環式基、後者はま

7

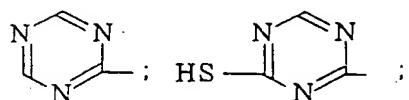
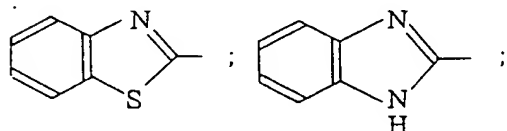
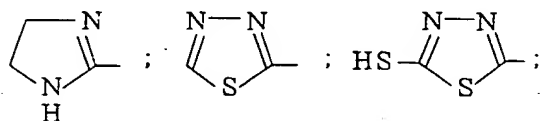
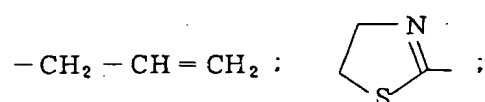
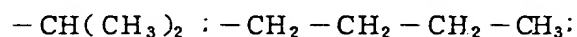
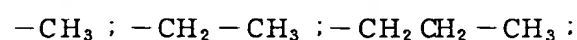
た側鎖として低級アルキル基例えば炭素原子数
1~8のアルキル基で置換されていてよい。



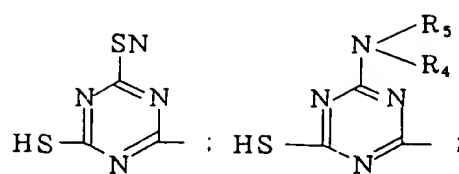
式中 R' 及び R'' は同じ かもしくは異なつて
おり炭素原子数 1~12 のアルキル基を表わ
し、Z は $-Si(OCH_3)_3$ 、



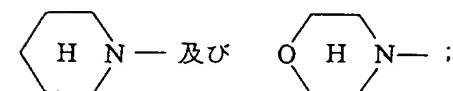
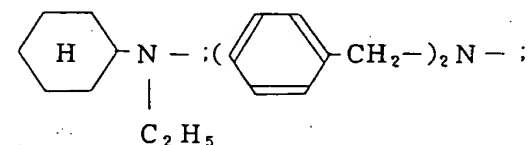
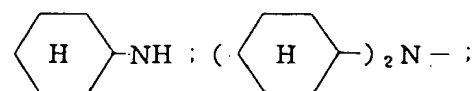
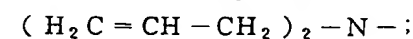
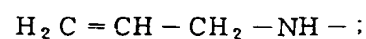
有利である。特に、A-X-Z 分子の A の部
分で基 R は次のものが挙げられる：



8



ここで R₄ 及び R₅ は水素又は低級アルキル
基例えば炭素原子数 1~8 のアルキルもしく
はフェニルを表わす。基 R₁ は特に以下のも
のが挙げられる：



R₁ の最初に挙げた 2 つの基は特に有利で
ある。

一般に式 (I) 及び (II) により、化合物
A-Me の変更によつて、種々の、イオウ含
有オルガノ-オルガノオキシシランを、各新
規化合物に特別の合成法を必要とすることな
しに得ることができる。従つてこれは廉価な
出発物質から経済的にきわめて有利な方法で
製造することができる。これにより使用可能
性は非常に拡張される。イオウ含有オルガノ
-オルガノオキシシランは、エラストマーの
架橋の際に加硫剤として及び無機填料と有機
ポリマーの間に結合助剤として有利に使用さ
れる。

エラストマーの例には次のものが包含される：
ポリイソブレン、例えば天然ゴム、ポリイソブレン、
ポリブタジエン、ブタジエン-スチレンコポリ
マー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリ
マー、テルポリマー例えば、エチレン-プロピレン
-シクロオクタジエン、エチレン-プロピレン-ジシ
クロペンタジエン、エチレン-プロピレン-シク
ロオクタジエンのポリマー、更にブチルゴムその

他類似物。

本発明の化合物の例には次のものが包含される：

3-チオシアネートプロピルトリエトキシシラン、
3-チオシアネートプロピルトリメトキシシラン、
3-チオシアネートプロピルトリプロボキシシラ 5
ン、3-チオシアネートプロピルジエトキシメチ
ルシラン、3-チオシアネートプロピルトリブ
トキシシラン、4-チオシアネートブチルトリエ
トキシシラン、6-チオシアネートヘキシルトリ
イソプロボキシシラン、18-チオシアネートオク 10
タデシルトリメトキシシラン、1・3-(3-チ
オシアネートプロピル)-1・1・3・3-テ
トラメトキシジシロキサン、1・3-(3-チ
オシアネートプロピル)-1・1・3・3-テトラ
エトキシジシロキサン、2-ジエチルアミノ-4- 15
メルカプト-6-(3-トリエトキシシリルプロ
ピル)-チオトリアジン、2-ジメチルアミノ-
4-メルカプト-6-(4-トリイソプロボキシ
シリルブチル)-チオトリアジン、2-アミノ-
4-メルカプト-6-(3-トリメトキシシリル 20
プロピル)-チオトリアジン、2-ジフェニルア
ミノ-4-メルカプト-6-(5-トリブトキシ
シリルアミル)-チオトリアジン、2-フェニル
アミノ-4-メルカプト-6-(3-トリエトキ
シリルプロピル)-チオトリアジン、2-ブチ 25
ルアミノ-4-メルカプト-6-(18-トリエ
トキシシリルオクタデシル)-チオトリアジン、
アリルチオプロピルトリメトキシシラン、ペン
タデセニルチオプロピルトリメトキシシラン、2・
4-ジメルカプト-6-(3-トリエトキシシリ 30
ルプロピル)-チオトリアジン、2-メルカプ
ト-4-(3-トリエトキシシリルプロピル)-チ
オトリアジン、2-メルカプト-4-(3-トリ
プロボキシシリルプロピル)-チオトリアジン、
2-メチル-4-メルカプト-6-(3-トリブ 35
トキシシリルプロピル)-チオトリアジン、2-
メルカプト-5-(3-トリエトキシシリルプロ
ピル)-チオ-1・3・4-チアジアゾール、3-
トリエトキシシリルプロピル-エチル-キサ
ントゲネート、3-トリメトキシシリルプロピル- 40
エチル-キサントゲネート、3-トリプロボキ
シリルプロピル-エチル-キサントゲネート、3-
トリイソプロボキシシリルプロピル-エチル-キ
サントゲネート、3-トリブトキシシリルプロピ

ル-エチル-キサントゲネート、3-トリエトキ
シリルプロピル-メチル-キサントゲネート、
3-トリメトキシシリルプロピル-プロピル-キ
サントゲネート、3-トリメトキシシリルプロ
ピル-イソデシル-キサントゲネート、3-トリ
エトキシシリルプロピル-2'-エチルヘキシル-キ
サントゲネート、3-トリエトキシシリルプロ
ピル-ペンタデシル-キサントゲネート、3-トリ
エトキシシリルプロピル-アリル-キサントゲ
ネート、4-トリブトキシシリルブチル-エチル-キ
サントゲネート、18-トリエトキシシリルオク
タデシル-メチル-キサントゲネート、1・3-
(3-s-チオカルボメトキシプロピル)-1・
1・3・3-テトラメトキシジシロキサン、1・3
-(3-s-チオカルボエトキシプロピル)-1・
1・3・3-テトラエトキシジシロキサン、3-
トリエトキシシリルプロピル-エチル-チオキサ
ントゲネート、3-トリプロボキシシリルプロ
ピル-メチル-チオキサントゲネート、3-トリ
エトキシシリルプロピル-イソブチル-チオキサ
ントゲネート、3-トリエトキシシリルプロ
ピル-アリル-チオキサントゲネート、1・3-
(3-s-チオカルボメチルメルカプトプロピル)-1・
1・3・3-テトラメトキシジシロキサン、3-
トリエトキシシリル-プロピル-N-メチル-ジ
チオカルバミネート、3-トリメトキシシリル-
プロピル-N-エチル-ジチオカルバミネート、
3-トリブトキシシリル-プロピル-N-ヘキシ
ル-ジチオカルバミネート、4-トリイソプロ
ボキシシリル-ブチル-N-オクチル-ジチオカル
バミネート、3-トリエトキシシリル-プロ
ピル-N-アリル-ジチオカルバミネート、3-ジ
プロボキシメチルシリルプロピル-N-アリル-ジ
チオカルバミネート、3-トリメトキシシリル-
プロピル-N-アリル-ジチオカルバミネート、
3-トリエトキシシリル-プロピル-N・N-ジ
アリル-ジチオカルバミネート、4-トリメト
キシシリル-ブチル-N・N-ジアリル-ジチオ
カルバミネート、3-トリエトキシシリル-プロ
ピル-N-シクロヘキシル-ジチオカルバミネ
ート、4-トリプロボキシシリル-ブチル-N・N-
ジシクロヘキシル-ジチオカルバミネート、3-
トリメトキシシリル-プロピル-ピペリジノ-ジ
チオカルバミネート、3-トリエトキシシリル-ブ

11

ロビルーモルホリノーシチオカルバミネート、3-トリエトキシシリル-プロビル-N・N-ジベンジル-ジチオカルバミネート、3-トリエトキシシリル-プロビル-N-シクロヘキシル-N-エチル-ジチオカルバミネート、1・3-(3-N・N-ジアリルジチオカルバミネートプロビル)-1・1・3・3-テトラインプロボキシジシロキサン。

新規イオウ含有オルガノ-オルガノオキシシランは、後に記載の方法で製造できる。

12

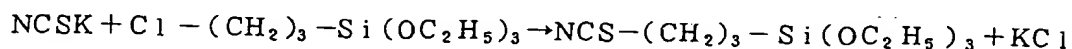
※ 例中、ことわりのないかぎり、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を表わす。

例 1

3-チオシアンエートプロビルトリエトキシシラン

無水のチオシアン酸カリウム27.2gをジメチルホルムアミド150.0ml中に溶かし、かつ加熱煮沸させる。次いで約2時間以内に3-クロルプロビルトリエトキシシラン6.74gを滴加する。

※10 さらに30分還流下に煮沸した後、



による反応が終了する。冷却後、ザイツ(Seitz)ろり得られる。沸点0.12mmHg: 97~98℃、濾過器で、沈殿した塩化カリウムを濾別し、溶剤15%収率約85%(3-クロルプロビルトリエトキシシランの重量に対して)、これは本発明により最適反応条件の場合はさらに高めることができる。

分 析:	C	H	Si	N	S
計算値(%)	44.70	7.98	10.68	5.31	12.18
測定値(%)	44.80	7.93	10.30	5.35	12.20

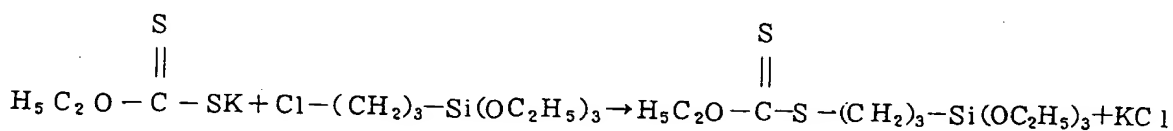
3-チオシアンエート-プロビルトリエトキシシランはさらにその特徴あるIR-スペクトルによつて確認された。

例 2

3-トリエトキシシリル-プロビル-エチル-キ

* サントゲネート

エチルキサントゲン酸カリウム80gをアセト25%500ml中に溶かし、かつこの溶液に3-クロルプロビルトリエトキシシラン120gを滴加する。混合物を5日間室温で攪拌する。その後



による反応が実際に終了した。沈殿した塩化カリウムを濾別しかつ溶剤を蒸留して除去する。残留する黄色の液体は、真空でも分解せずに蒸留する★35

★ことはできない。収率: 82%(3-クロルプロビルトリエトキシシランの重量に対して)

分 析	C	H	Si	Cl	S
計算値(%)	44.12	8.03	8.60	—	19.64
測定値(%)	43.85	8.23	8.40	0.6	18.65

反応は反応媒体としてエタノール中で実施することもできる。この場合にはエチル-キサントゲン酸ナトリウムは有利にその場で次のように作られる:

エタノール400ml中に金属ナトリウム23gを溶かし、その後50℃で二硫化炭素7.6gを添加する。短い後反応時間後、3-クロルプロビルトリエトキシシラン24.1gを滴加する。反

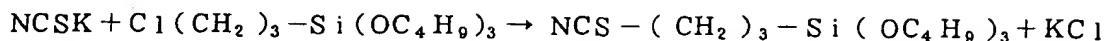
13

14

応終了後、沈殿した食塩を濾別しかつバッチを上 3-チオシアネートプロピルトリー-n-ブトキシシラン
記のように後処理する。

例 3

※

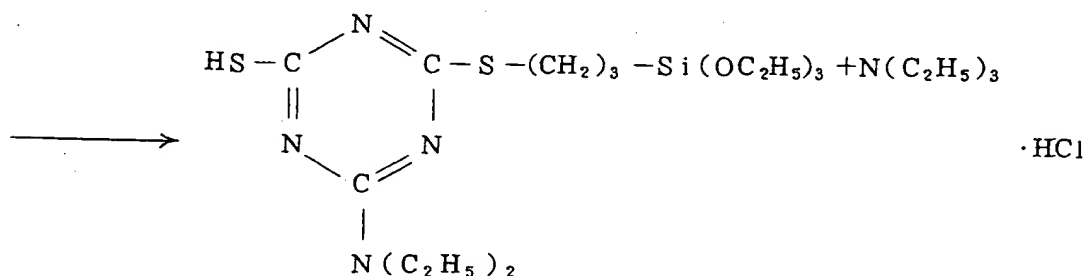
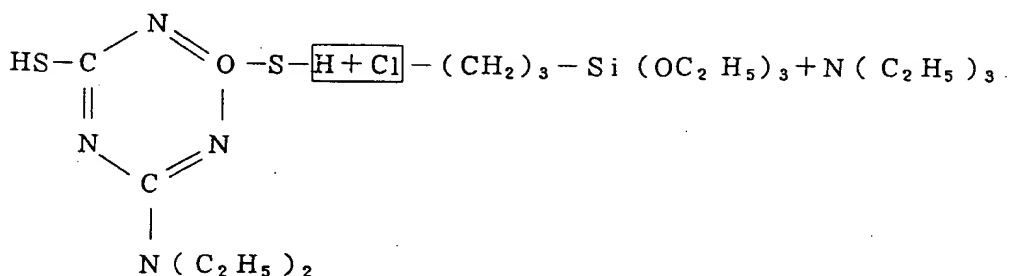


チオシアン酸カリウム 243 g を n-ブタノー ★しかつ 3-チオシアネートプロピルトリー-n-ブ
ル 900 ml 中に溶かしかつ溶液を加熱沸騰させる。 トキシシランを真空で蒸留する。
次いで約 30 分以内に 3-クロルプロピルトリー 沸点 0.1 mmHg : 128~129℃、収率：
n-ブトキシシラン 81.3 g を滴加する。さらに 1085% (3-クロルプロピルトリー-n-ブトキシ
20 時間還流下に煮沸後、沈殿した塩化カリウム シランの重量に対して)。
をザイツ濾過器で濾別する。濾液から溶剤を留去★

分 析	C	H	Si	N	S
計算値 (%)	55.50	9.49	8.20	4.01	9.20
測定値 (%)	54.61	9.26	7.90	3.90	9.00

例 4

※ (3-トリエトキシシリル-プロピル)-チオト
2-ジエチルアミノ-4-メチルカプト-6-※ リアジン



2-ジエチルアミノ-4・6-ジメルカプト
リアジン 27.1 g をアセトン 350 ml 中に溶かし
かつ HCl 受容体としてトリエチルアミン 15 g
を添加する。次いで加熱沸騰させ、20 分以内に
3-クロルプロピルトリエトキシシラン 30.1 g
を滴加する。さらに 20 時間後、沈殿したトリエ
チルアンモニウムクロリドをザイツ濾過器により

濾別する。濾液から溶剤を真空下で留去する。反
応生成物(黄灰色の結晶塊である)は良好な真空
の場合(0.01 mmHg)ですら蒸留できない。
収率: 94%。

反応生成物はおそらく 0、1 及び 2 個のメルカ
プト基を有する数種のトリアジン化合物の混合物
である。

15

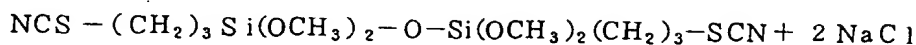
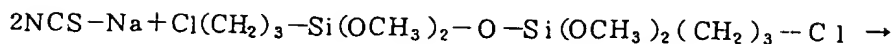
16

分 析:	C	H	Si	N	S
計算値(%) :	44.15	7.84	6.88	13.74	15.71
測定値(%) :	45.18	8.20	6.45	13.06	15.26

例 4a

5※ 1・1・3・3-テトラメトキシジシロキサン

1・3-(3-チオシアネート-プロピル)-※



チオシアネートナトリウム45.2gをジメチルホルムアミド30ml中に溶かし、溶液を140℃に加熱する。次いで、約60分以内に1・3-(3-クロルプロピル)-1・1・3・3-テトラメトキシジシロキサン98gを加える。更に30分加熱の後に反応は実際に完結した。冷却後に、分離した塩化ナトリウムをザイツ濾過器で濾過し、溶★

★剤を真空蒸留により除去した。残る液体は、1・3-(3-チオシアネートプロピル)-1・1・3・3-テトラメトキシジシロキサンであつた。収率は、1・3-(3-クロルプロピル)-1・3・3-テトラメトキシジシロヘキサンに対して95重量%。

分 析	C	H	Si	N	S
計算値(%)	36.34	6.10	14.16	7.06	16.12
実測値(%)	36.20	6.02	13.97	7.10	15.95

この1・3-(3-チオシアネートプロピル)-1・1・3・3-テトラメトキシジシロキサンを更にIR-、NMR-及び質量分光により同定した。

3-メルカプトプロピルトリメトキシシランは天然ゴム-シリカ混合物中で使用される際に粗混合物の強度を低下させ、加硫物のモジュラス値及びその反撥性及びジョア硬度をかなり高める。

これに反して、混合物の加工性は、不利に影響され、例えばスコッチ時間は著るしく短縮される。このことは作業の安全性の低下を意味する。更に、デフォー弾性(第1表参照)は著るしく増加し、これは、粗混合物中の弾性ゴム成分の増加を意味し、結果として引続く操作例えば押出成形の際の困難を増大する。

これに反して、本発明の化合物は、一方では、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランの利点を生じ、他方では、ゴム-填料混合物の加工性により有利に影響を及ぼすことが判明した。更に、本発明の化合物の多くは、簡単な製法で良好な収率で得られ、出発物質は入手容易であるので経済

的に得られ、更に工業的使用に優れている。

さらにまた、オルガノシリコンサルファイドの製造もすでに公知であり、これによればなかなくハロゲンエチルアルコキシシランを有機サルファイド化合物のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩と反応させる(ドイツ特許公開公報第1911227号)。このようにして得られる化合物は接着助剤としてもしくは撥水剤もしくは酸化防止剤製造用の中間生成物として使用される。

このイオウ含有オルガノ-オルガノオキシシランを例えばゴム混合物に直接に添加することができ。その際、このオルガノ-オルガノオキシシランを使用前に加水分解する必要はない。おそらく、混合物中に存在する水分が部分的な加水分解をひきおこすが、これは例えば珪酸含有化合物の存在の場合ないしはシロキサン-架橋を作るための珪酸填料の場合もしくは出発混合物中に他の結合例えば酸素架橋をヒドロキシ基からの水分離により作るため他の無機物質が存在する場合に必要である。

イオウ含有オルガノオキシシランは、有利に前

17

18

もつて填料としての無機物質でコーティングして使用できるが、必ずしもその必要はなく、このことは方法の簡易化を意味する。この無機填料は、有利に少なくとも2種の異なるゴム補強填料例えばシリカ及びカーボンブラックの混合物でありうる。この無機填料はそのまま又は前記硫黄含有オルガノオルガノオキシシランで前処理して例え★

★は硫黄含有オルガノオルガノオキシシランでコーティングして組成物中に導入することができるか又は、填料を前記の硫黄含有オルガノオルガノオキシシランと共に噴射又は撒布することができる。

例 5~8 (量の記載は重量部)

表 1

試験混合物	1	2	5	6	7	8
スチレンブタジエンゴム (1500型)	100	100	100	100	100	100
沈殿シリカ (Ultrasil VN3)	40	40	40	40	40	40
酸化亜鉛	4	4	4	4	4	4
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
ジベンゾチアジールスルファイド	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ジフェニルグアニジン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
イオウ	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (従来の技術水準に基く)	—	1.5	—	—	—	—
例 5 3-チオシアネートプロピルトリエトキシシラン	—	—	1.5	—	—	—
例 6 3-チオシアネートプロピルトリ-n-ブトキシシラン	—	—	—	1.5	—	—
例 7 3-トリエトキシシリルプロピルエチルキサンタゲネート	—	—	—	—	1.5	—
例 8 2-ジエチルアミノ-4-メルカプト-6-(3-トリエトキシシリルプロピル)-チオ-トリアジン	—	—	—	—	—	1.5

混合物の加硫は160℃で行なつた。加硫時間は40分であつた。

19

20

実 験 結 果

試 験 混 合 物	1	2	5	6	7	8
デフォー硬度 ⁽²⁾ 〔 σ 〕	3050	2200	1950	2250	1900	2300
デフォー弾性 ⁽²⁾ 〔%〕	16	33	21	22	29	23
ムーニー・スコーチ・ 時間 ⁽³⁾ 〔分〕	25	5	17	20	11	13
ムーニー・キュア・時 間 ⁽³⁾ 〔分〕	33	6	21	25	15	17
引張り強度 ⁽⁴⁾ 〔 Kp/cm^2 〕	154	152	156	149	158	141
モジュラス300% ⁽⁴⁾ 〔 Kp/cm^2 〕	55	134	120	117	130	118
破断時の伸び ⁽⁴⁾ 〔%〕	530	365	330	350	345	310
反撥性 ⁽⁵⁾ 〔%〕	43	47	47	46	47	44
ショア硬度 ⁽⁶⁾	71	74	74	74	73	73
永久伸び ⁽⁷⁾ 〔%〕	14	8	7	7	7	7

(2) ドイツ工業規格(DIN)53514号により測定

(3) ドイツ工業規格(DIN)53524号により測定(ムーニー・スコーチ時間は前加硫時間 t_5 とも称され、ムーニー・キュア時間は前加硫時間 t_{35} とも称される)

(4) ドイツ工業規格(DIN)53504号により測定

(5) " " 53512号により測定

(6) " " 53505号により測定

(7) 輪の引き裂き後1時間に測定; DIN53504号により測定。

試料混合物5~8(表1)のデフォー硬度が混合物1と比較してはば3分の1減少することは、その容易な加工性を示す。

モジュラスが基準混合物と比較してはば二倍以上に増加することは、高い架橋度を推論させる。

基準混合物と比べた反撥性の増加は、有利な動力学的性質を示す。けれども基準混合物に対するショア硬度の増加はしばしば混合物中における填料成分の増加によつてのみ達成できるにすぎない。

最後に、基準混合物と比較して永久伸びの減少は、実用性の重要な改良と解釈される。

試験混合物2(従来の技術水準)と比較すると、デフォー弾性及び加硫時間 t_5 並びに t_{35} に関して明らかに有利な状態が生じ、このためこのような混合物の加工が著しく容易になるかもしくは始めて可能となる。

例 9

ゴム/シリカ混合物の加硫には酸化亜鉛及びステアリン酸は必ずしも必要ではないことは公知である。酸化亜鉛及びステアリン酸を含まない混合物における3-チオシアネートプロピルトリメト

40 キシランの作用を次に示す。

21

22

表 2

試 験 混 合 物		9	10
スチレン-ブタジエン-ゴム	1500型	100	100
沈殿シリカ (ULTRASIL VN3)		40	40
ジベンゾチアジルスルファイド		1.5	1.5
ジフェニルグアニジン		1.5	1.5
イオウ		2.75	2.75
3-チオシアネートプロピルトリメトキシシラン		—	1.5

加硫は160℃で行われ、かつ加硫時間は60分であつた。

実 験 結 果

試 験 混 合 物	9	10
デフォー硬度〔 σ 〕	2900	2000
デフォー弾性〔%〕	25	22
ムーニー・スコーチ・時間〔分〕	11	11
ムーニー・キュア・時間〔分〕	15	15
引張り強度〔 Kp/cm^2 〕	153	168
モジュラス300%〔 Kp/cm^2 〕	73	144
破断時の伸び〔%〕	425	330
反撥性〔%〕	42	44
ショア硬度	72	75
永久伸び〔%〕	12	7

測定は、例5～8（表1）に記載のように行つた。試験混合物10の利点は概して、前出実施例におけるのと同じである。

例 10

本発明によるイオウを含有するオルガノ-オルガノオキシシランが、それを前もつて填料に施した後でも使用するのに適当であるか否かを調べるため、試験物質として、3-チオシアネートプロピルトリエトキシシランをエチルアルコールに溶かし、ウルトラシルVN3を溶液中に加え、かつ溶剤を蒸発させた。量比を、ウルトラシルVN3 40重量部及びチオシアネートプロピルトリエトキシシラン1.5重量部が両方の混合物中に正確に

存在するように選択した。実験は、同じ混合物5を用いて行ない、表1に記載したと同じ方法で記載した。

35 しかしながら、試験混合物11の場合には、ウルトラシルVN3とチオシアネートプロピルトリエトキシシランを別々に混合し、これに反し試験混合物12の場合には作用物質で負荷したウルトラシルVN3（上記の製造を参照）を使用した。

23

24

表 3

実 験 結 果

試 験 混 合 物	1 1	1 2
デフォー硬度〔 φ 〕	2 1 5 0	2 2 0 0
デフォー弾性〔%〕	2 3	2 0
ムーニー・スコーチ・時間 〔分〕	1 7	1 7
ムーニー・キュア・時間 〔分〕	2 0	2 1
引張り強度〔 Kp/cm^2 〕	1 4 4	1 5 2
モジュラス300% 〔 Kp/cm^2 〕	1 1 6	1 1 5
破断時の伸び〔%〕	3 4 0	3 6 5
反撥性〔%〕	4 5	4 4
ショア硬度	7 2	7 3
永久伸び〔%〕	7	9

これらの値から、3-チオシアネートプロピル
トリエトキシシランを珪酸填料上へ前もつて施す。

密ことは有利に実施できることが明らかである。

この操作方法是、工業的に重要な用途を有する。

イオウ含有オルガノ-オルガノオキシシランは、
水溶液もしくは非水性溶液から、無機物質の微粒
5 子上に、例えばシリカ又は SiO_2 から成るかもし
くはこれらを含む材料上にもしくはまた天然産も
しくは人工製の珪酸質上にもしくはまた珪酸塩ガ
ラス製品に沈殿させることもできる。次いでこの
ようにして調製した物質を、例えば填料、補強剤
10 もしくは添加剤としてポリマーに、特にエラスト
マーもしくはこれを含む混合物に架橋の実施の前
に、混入するかないしは使用する。このためには、
水溶性の3-チオシアネートプロピルトリメト
キシ-及び3-チオシアネートプロピルトリエ
15 トキシシランが特に好適である。

例 1 1

3-チオシアネートプロピルトリー-n-プロポ
キシシランの作用を次にエーロジル (Aerosil®;
高熱法で得られた珪酸) との天然ゴム混合物につ
20 き示す。量は重量部で記載されている。測定は表
1に記載したと同じ方法で行なつた。

表 4

試 験 混 合 物	1 3	1 4
リブ付スモークドシート I	1 0 0	1 0 0
エーロジル (130 m^2/g BET 表面積)	4 0	4 0
酸化亜鉛	4	4
ステアリン酸	2	2
ジベンゾチアジルスルファイド	1.5	1.5
ジフェニルグアニジン	1.5	1.5
イオウ	2.7 5	2.7 5
3-チオシアネートプロピルトリー-n-プロ ボキシシラン	—	1.5

加硫は145℃で行い、加硫時間は20分であつた。

25

26

実験結果

試験混合物	13	14
デフォー硬度〔g〕	2300	1650
デフォー弾性〔%〕	29	24
ムーニー・スコーチ・時間〔分〕	18	13
ムーニー・キュア・時間〔分〕	21	15
引張り強度〔kg/cm ² 〕	264	284
モジュラス300%〔kg/cm ² 〕	55	100
破断時の伸び〔%〕	670	600
反撥性〔%〕	52	56
ショア硬度	64	66

従つて、天然ゴム及び高熱法で得られた珪酸を用いて、原則的に、ブタジエン/スチロールゴムにおいて沈降珪酸を用いると同じ有利な作用が得られた。

本発明による化合物を用いると常用の促進剤及びもしくは又は活性剤の添加なしに、普通の加硫進行及び普通のゴム工業的データを得ることができるところを次例に示す。

例 12

出発混合物(15)を以下の成分(重量部で)から構成した:

スチレン/ブタジエン-ゴム (1500型)	100
ウルトラシルVN3	40
酸化亜鉛	4
ステアリン酸	2
3-チオシアネートプロピル トリエトキシシラン	3
イオウ	2.75

加硫は160℃で行い、加硫時間は60分であり、次の実験結果が得られた:

引張り強度	モジュラス	
Kp/cm ²	300% 500%	
206	56 124	
破断時の伸び (%)	反撥性 (%)	ショア硬度
670	40	66

新規のイオウ含有オルガノ-オルガノオキシシランは、前述の如く、最も広い意味において、有機ポリマー、無機物質及び相応する架橋剤もしくは加硫剤ないしは加硫系から成る架橋可能ないしは加硫可能な混合物中で有利に使用される。有機ポリマーとしては、特に、公知のエラストマーが使用され、そのうちまず第一に天然及び合成ゴムが使用される。有機ポリマー、無機物質及び架橋剤から成る架橋可能なこの混合物に、場合により、さらに公知の反応促進剤及びさらに場合により、プラスチック工業において公知である、酸化防止剤(老化防止剤)、加工助剤、可塑剤、熱安定剤又は光安定剤の群からの一種もしくは数種の化合物を加えることができる。加硫のためには、混合物に加硫剤、即ち特にイオウ及び(又は)イオウ放出化合物例えばN・N'-ジチオビスモルホリン、ジベンタメチレンチウラムテトラサルファイド、N・N'-ジチオビスヘキサヒドロ-2H-アゼピノン-(2)、2-ベンズチアジルチオ-N-モルホリド等及び場合により加硫促進剤を添加することができ;さらにこの混合物にまたさらに酸化防止剤、加工助剤、顔料及びステアリン酸の群からの1種もしくは数種の化合物を酸化亜鉛と一緒に加え(これらは全部ゴム工業上公知でありかつゴム工業で使用される)、その中に均質に分配させることができる。イオウ含有のオルガノ-オルガノオキシシランは明らかに架橋反応ないしは加硫反応に参加する。

チオエーテル基を含むA(b)群の化合物が1個以

上の付加的な加硫活性化基例えば2・4-ジメチルカプト-1・3・5-トリアジニル基及び(又は)1個以上の付加的な加硫可能化基例えばアリル基又は他の非ベンゾイド炭素-炭素不飽和結合を有する基を有すべきであることは当業者にとつて自明のことである。

前記無機物質はその際、填料、顔料、繊維もしくは類似物として使用することができる。特に有利には、この意味においてゴム工業において強化充填材もしくは強化填料とよばれる物質が無機物質として特に使用される。この有利な添加物は、特に異つた産出源のシリカ、もしくはこのようなシリカ(二酸化珪素)を含む酸化物混合物及び、混合酸化物、すなわち金属アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、鉄、ジルコニウムもしくはチタンの酸化物化合物例えばアルミナ、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化亜鉛、酸化第2鉄、ジルコニア、チタニア、珪酸アルミニウム、タルク、アスベスト等及びこれら金属の2種以上の酸化物(混合酸化物)である。

高分散性物質とも呼ばれるこれら酸化物化合物は、特にガス相中で熱時に酸化分解ないしは加水分解的分解により(即ち揮発性の金属もしくは非金属のハロゲン化合物から出発して)製造される。同様に、上記元素の湿式沈殿酸化物も同様に好適である。しかしながらまた場合により、天然のもしくは化学的方法で製造した珪酸塩(その中には例えばアスベスト、珪灰石及びカオリン、さらには石英、砂、粘土、カーボンブラックその他、もしくはまたガラス、特に珪酸塩ガラスもしくは石英ガラスを、繊維、マット、織物もしくは他の繊維製品もしくは成形品(緊密な種類のもの)もしくは金属繊維を無機物質として使用することができる。

新規のイオウ含有オルガノ-オルガノオキシシランは重要な性質を有する;これらは本発明の意味において、化合物の反応性末端基から発する二種の作用を有する。これらの新規オキシシランは、

例えばエラストマーないしはゴム混合物の加硫ないしは架橋を促進する。また常用の促進剤もしくは活性剤の添加なしでも、本発明による化合物を用いると、常用の架橋温度ないしは加硫温度および加硫時間において正常の実用データ及び実験データを有する加硫物が得られる。これはまた結合助剤としても作用する。例えばシリカ表面ないしは珪酸塩表面に対する結合(カップリング)力は、トリアルコキシシラン基を介して、

Si-O-Si-架橋を形成する化学反応により及びもしくは又は化学吸着により起こる。イオウ含有オルガノ-オルガノオキシシランのこの作用は、特にゴム混合物中でいわゆる光補強填料を含むタイヤの製造に有利であり、これらは、ガラス繊維、ガラス糸、ガラス織布、ガラスフリースもしくは類似の成形品を使用してタイヤを製造する場合でも、重要な性質を発揮し、その際、ゴムとして例えばスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、天然ゴム、シス-イソブレンゴム又は類似エラストマーが用いられる。従つて例えば、白色のもしくは有色のタイヤもしくはタイヤトレッドを、ゴム及び光補強填料からの新規化合物を用いて製造することが可能である。使用可能なゴムの種類のうちには他の公知ジエンゴム、ニトリルゴム、例えばエチレンプロピレン及びジエン又はトリエンのテルポリマーその他類似物が挙げられる。

新規イオウ含有のオルガノ-オルガノオキシシランは、有機ポリマーの重量に対して、0.1~20%、特に0.5~10%の量で使用する事ができる。

ゴム状ポリマーを加硫するために、イオウ及び(又は)イオウ放出化合物を前記型のゴム状ポリマー100重量部当り0.2~4重量部の量で添加することができる。

無機填料を前記ゴム状ポリマー100重量部当り5~100重量部(特に10~90重量部)の量で混合物は、酸化亜鉛2~5重量部及び促進剤0.5~3重量部を含んでいてよい。